

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuyo SAITO, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: ORGANIC METAL COMPLEX, INFRARED-ABSORBING DYE AND INFRARED ABSORPTION
FILTER CONTAINING IT, AND FILTER FOR PLASMA DISPLAY PANEL

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

JC825 U.S. PTO
10/046108
01/14/02

SIR:

- ☒ Full benefit of the filing date of International Application Number PCT/JP00/04761, filed JULY 14, 2000, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| Japan | 11-202674 | July 16, 1999 |
| Japan | 11-218454 | August 2, 1999 |
| WIPO | PCT/JP00/04761 | July 14, 2000 |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

William E. Beaumont

Registration No. 30,996



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月 2日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第218454号

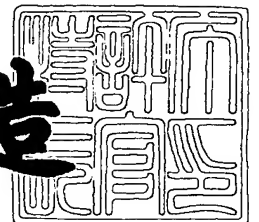
出 願 人
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年11月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3105692

【書類名】 特許願

【整理番号】 J03902

【提出日】 平成11年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 5/22

【発明の名称】 赤外線吸収フィルター

【請求項の数】 9

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

 【氏名】 斉藤 保代

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

 【氏名】 大籠 祐二

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社横浜総合研究所内

 【氏名】 村山 徹郎

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702254

【プルーフの要否】 要

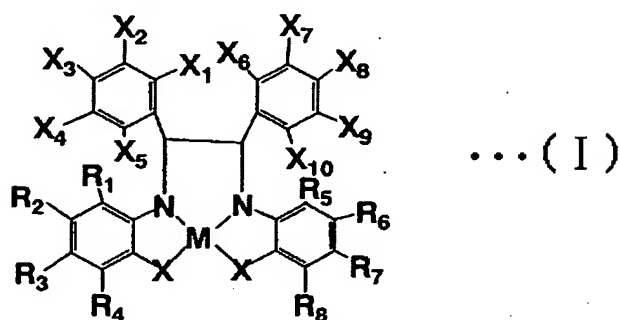
【書類名】 明細書

【発明の名称】 赤外線吸収フィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、XはSまたはSeを表し、Mは金属元素を表す。R₁ ~ R₈ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基またはシアノ基を表わし、X₁ ~ X₁₀は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。) で表される金属錯体を含むことを特徴とする赤外線吸収フィルター。

【請求項 2】 一般式 (I) において、XがSであることを特徴とする請求項 1 に記載の赤外線吸収フィルター。

【請求項 3】 一般式 (I) において、MがNi、Pd、Pt、Co、Fe、Ti、SnまたはCuであることを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載の赤外線吸収フィルター。

【請求項 4】 一般式 (I) において、MがNiであることを特徴とする請求項 1 ~ 2 に記載の赤外線吸収フィルター。

【請求項 5】 さらに紫外線カット層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 に記載の赤外線吸収フィルター。

【請求項 6】紫外線カット層が、350nmの波長を70%以上吸収することを特徴とする請求項 5 に記載の赤外線吸収フィルター。

【請求項 7】請求項 1 ～ 6 に記載の赤外線吸収フィルターを有することを特徴とするプラズマディスプレイパネル用フィルター。

【請求項 8】プラズマディスプレイパネル用フィルターが、さらに電磁波シールド層を有することを特徴とする請求項 7 に記載のプラズマディスプレイパネル用フィルター。

【請求項 9】プラズマディスプレイパネル用フィルターが、さらに反射防止層を有することを特徴とする請求項 7 ～ 8 に記載のプラズマディスプレイパネル用フィルター

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は近赤外光域で吸収を示す赤外線吸収フィルターに関し、近赤外線吸収性能、熱線吸収能、可視光線透過性能、耐光性に優れていることにより、赤外線を遮蔽するフィルター、具体的には、プラズマディスプレイパネル等、画像表示装置のフィルターや、熱線吸収フィルターなどに好適に使用することができる赤外線吸収フィルターである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、近赤外線吸収剤を含有した樹脂からなるプラスチック製近赤外線吸収フィルターは広く知られており、その用途としては、サングラス、溶接用眼鏡、ビルや自動車、電車、飛行機の窓、あるいは情報読み取りのための光学読み取り装置等が挙げられる。

また、最近では、大型薄型の壁掛けテレビとして注目されているプラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」という）が、近赤外線を発生して、コードレスホン、近赤外線リモコンを使うビデオデッキ等、周辺にある電子機器に作用し誤動作を起こすことから、PDP用フィルターとしても近赤外線を吸収する赤外線吸収フィルターの要求がある。

【0003】

この要求に対し、実用化を目指し、種々の赤外吸収フィルターが開発されてきた。近年、特開平10-78509号公報において、フタロシアニン色素を含有するプラズマディスプレイ用フィルターが提案されている。また、特開平9-230134号公報においては、ジチオール系金属錯体をプラズマディスプレイ用フィルターが提案されている。しかし、これらのフィルターは、可視領域の吸収があり、透過率が不十分なため、用途が制限されていた。

また、特開昭63-112592号公報には、アミノチオフェノレート系金属錯体色素が開示されており、その用途として赤外線吸収フィルター用色素の記載がある。さらに近年、アミノチオフェノレート系金属錯体として、久司らにより、Bull.Chem.Soc.Jpn.,70(7)(1997)1599-1606 に、N原子とN原子が炭素を介してつながったタイプの配位子を有する金属錯体を報告している。

これらのアミノチオフェノレート金属錯体は、可視領域の吸収が小さく透過率が高いことが知られているが、耐光性においては、フタロシアニン系に劣っており、実用的ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、近赤外光域に大きな吸収を有し、化学的に安定で、近赤外線吸収性能、熱線吸収能、可視光線透過性能および耐光性に優れ、かつ加工性の良い赤外線吸収フィルターを簡便に提供することである。

【0005】

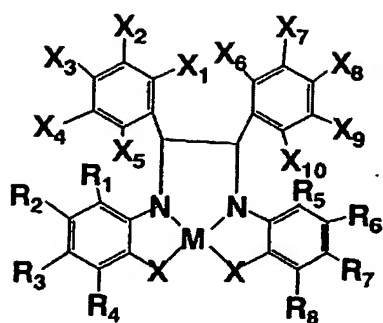
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を鑑み、高い可視透過率を有しながら、かつフタロシアニン系同様の高耐光性を兼ね備えたフィルターの開発を目指して鋭意検討した結果、アミノチオフェノレート系金属錯体の中でもN原子とN原子が炭素を介してつながった特定構造の色素を用いることにより、近赤外線吸収性能、熱線吸収能、可視光線透過性能および耐光性に優れる赤外線吸収フィルター提供することができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、下記一般式(I)

【0006】

【化2】



... (I)

【0007】

(式中、XはSまたはSeを表し、Mは金属元素を表す。R₁ ~ R₈ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基またはシアノ基を表わし、X₁ ~ X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。) で表される金属錯体を含むことを特徴とする赤外線吸収フィルター、およびこの赤外線吸収フィルターを有するプラズマディイスプレイパネル用フィルターにある。

【0008】

【発明の実施の形態】

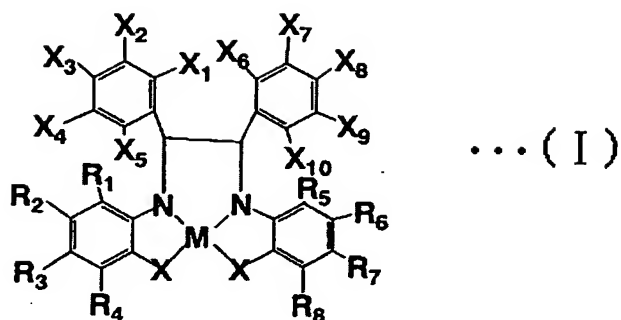
以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはブチル基を、Prはプロピル基を、Hexはヘキシル基を、Phはフェニル基を表し、i-はイソをn-は直鎖、t-はターシャリー、c-はシクロ(環状)を表す。

一般式 (I) において、

【0009】

【化 3】



【0010】

上記一般式 (I) において、XはSまたはSeを表し、中でもSである場合が好ましい。また、Mは金属元素を表し、好ましくはNi、Pd、Pt、Co、Fe、Ti、Sn、またはCuであり、さらに好ましくはNi、Pd、Pt、またはCoが用いられ、さらに性能面、コスト面等を考慮するとNiが最も好ましい。特に、一般式 (I) において、XがSであり、MがNiである場合には、優れた赤外線吸収フィルターが得られる。

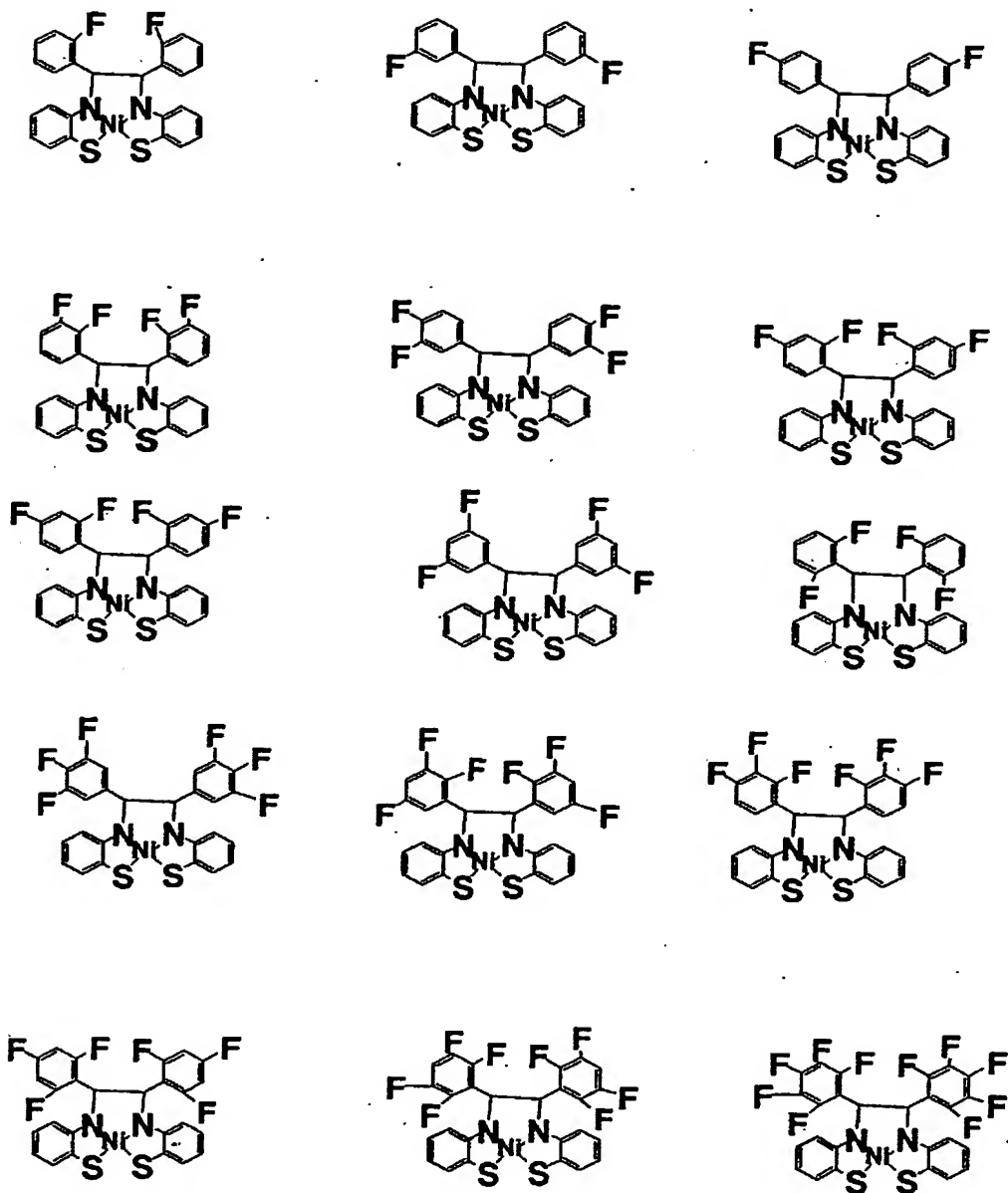
$R_1 \sim R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基またはシアノ基を表わし、好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基またはシアン基を表し、さらに好ましくは、水素原子；メチル基、エチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ブチル基、n-ペンチル基などの炭素数1～5のアルキル基；アリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、t-ブトキシ基、n-ブトキシ基などの炭素数1～5のアルコキシ基；フェノキシ基、メチルフェノキシ基などの炭素数6～10のアリールオキシ基；ニトロ基；塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子；アミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などの置換アミノ基；またはシアノ基が挙げられ、特に好ましくは、水素原子が用いられる。

【0011】

$X_1 \sim X_{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラキル基を表す。具体的には、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基などの炭素数 6 ~ 10 のアリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、メチル基、エチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基などの炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基等の置換アルキル基、アリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラキル基が、挙げられ、好ましくは、水素原子及びフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ブトキシ基などの炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ニトロ基、シアノ基等の電子吸引性基が挙げられる。中でも、 $X_1 \sim X_{10}$ のうちの少なくとも 1 つがフッ素原子、塩素原子、またはシアノ基であり、残りが水素原子である場合が好ましい。

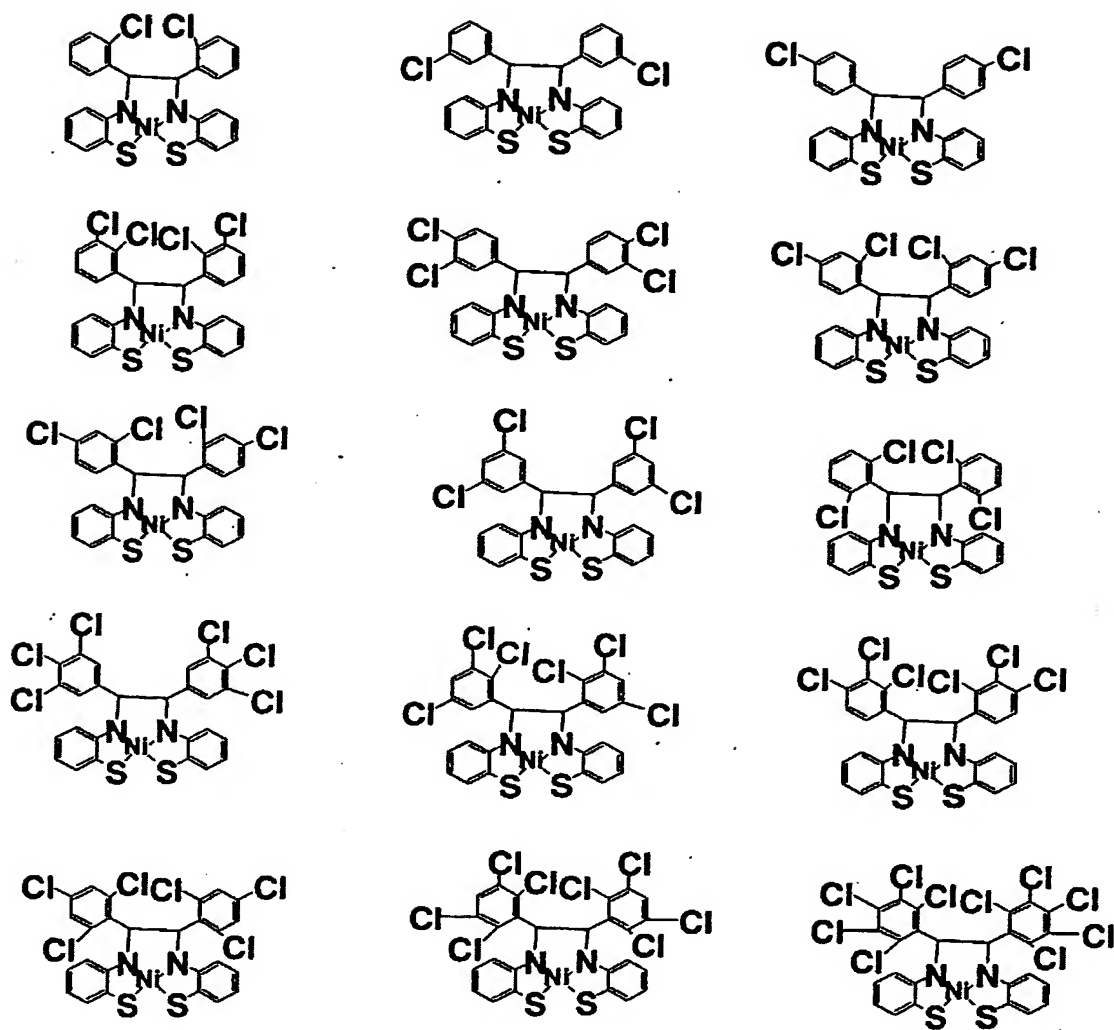
【0 0 1 2】

【化 4】



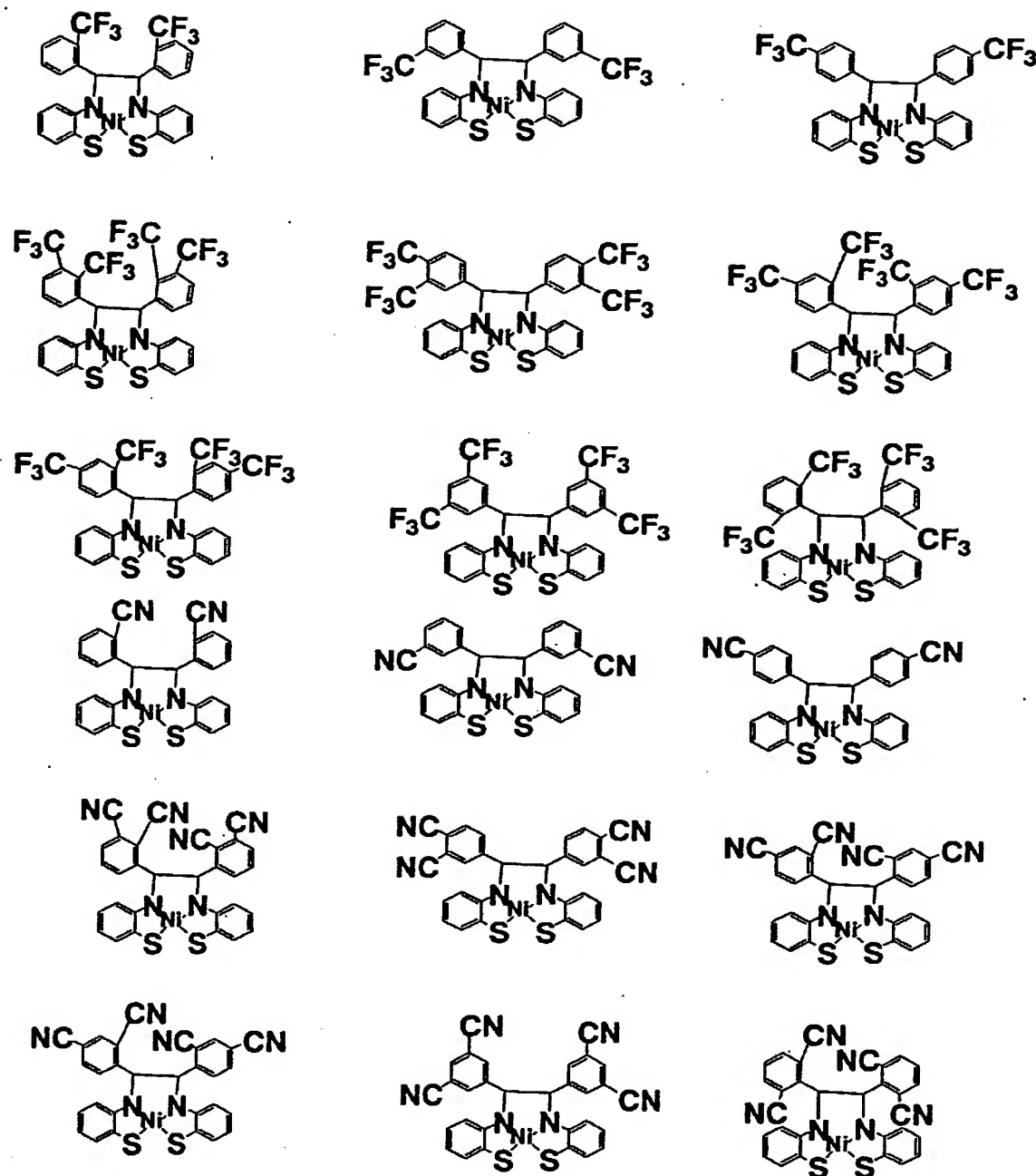
【0 0 1 3】

【化 5】



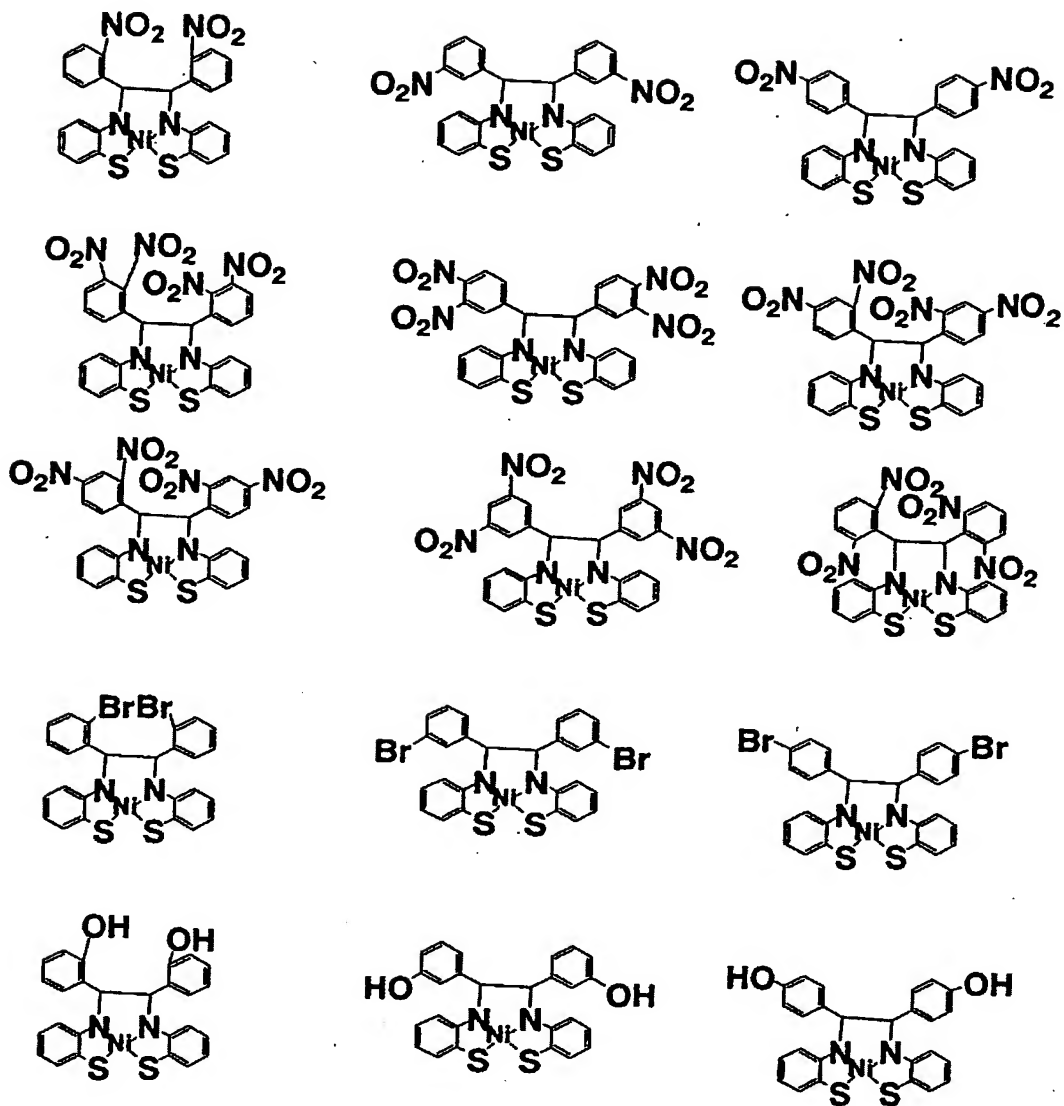
【0014】

【化 6】



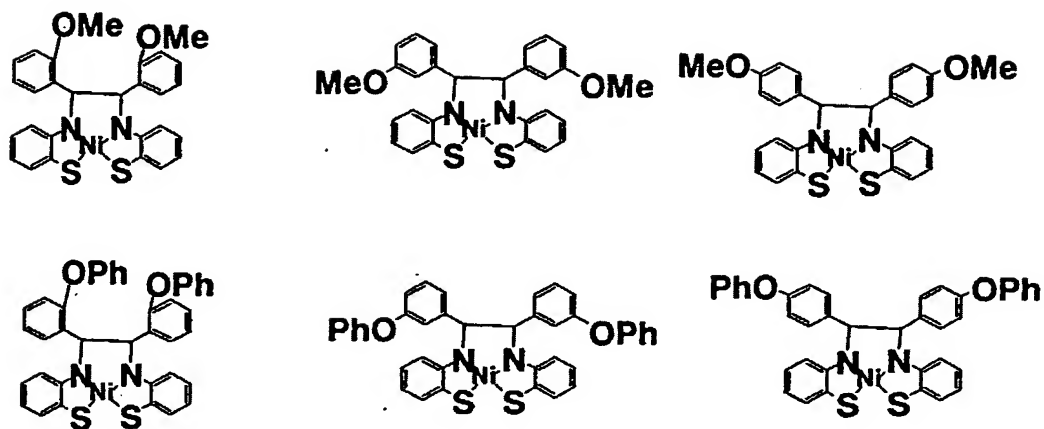
【0015】

【化 7】



【0016】

【化 8】



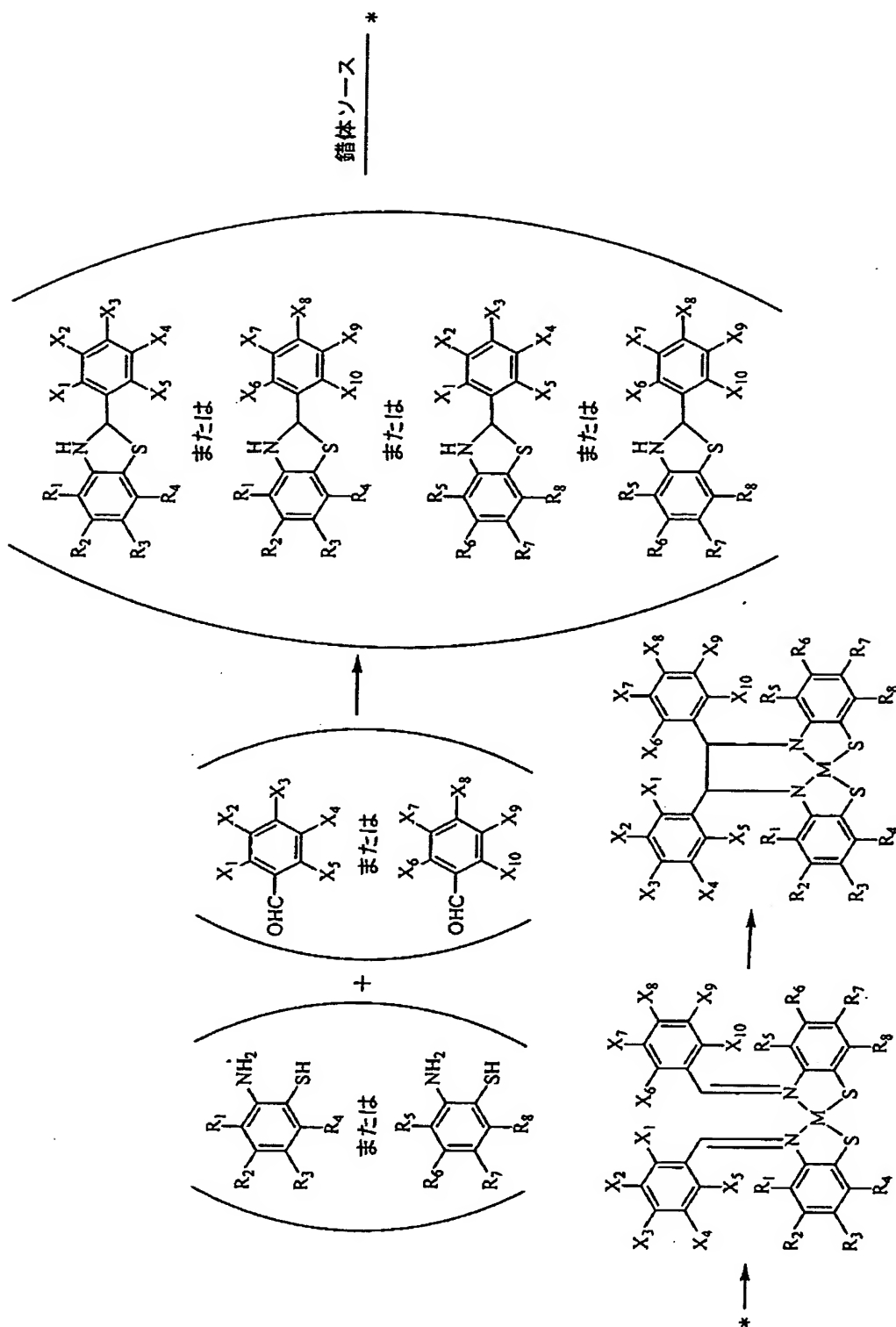
【0017】

本発明の金属錯体の好ましい例としては、例えば次の化合物が挙げられる。

本発明に用いられる金属錯体は、一般式 (I) において X が S の場合、例えば次のようにして製造することができる。

【0018】

【化 9】



【0019】

すなわち、0-アミノベンゼンチオール類に、ベンジルアルデヒドを作用させ、ベンゾチアゾリンを合成し、それに錯体ソースを反応させイミノ錯体を合成する。その後、イミノ錯体を溶媒中で加熱することにより、容易に一般式 (I) で表される化合物が合成できる。(式中、 $R_1 \sim R_4$ および $X_1 \sim X_5$ は、一般式 (I) と同じである。) この反応で用いる錯体ソースの具体例としては、 $NiCl_2$ 、 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Ni(OCOCH_3)_2$ 、 $Ni(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $NiSO_4$ 、 $PdCl_2$ 、 $PdSO_4$ 、 $PtCl_4$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $K_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 $CoCl_2$ 、 $Co(OCOCH_3)_2$ 、 $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CoSO_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $Ti(SO_4)_2$ 、 $Sn(OCOCH_3)_2$ 、 $Sn(OCOCH_3)_4$ 、 $Sn(OMe)_4$ 、 $Sn(OEt)_4$ 、 $SnCl_2$ 、 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $SnCl_4$ 、 $SnSO_4$ 、 $Ti(OMe)_4$ 、 $Ti(OEt)_4$ 、 $CuCl_2$ 、 $Cu(OCOCH_3)_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられる。

【0020】

上記の反応は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン (以下「THF」という)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール等のアルコール類、1, 2, 3-トリクロロプロパン、テトラクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、スクアラン等の芳香族炭化水素類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素等のアミド類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類、アセトニトリル、プロパンニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、エナント酸メチル、リ

ノール酸メチル、ステアリン酸メチル等のエステル類が用いられる。これらの溶媒の中で、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒が好ましい。

【0021】

また、反応温度は、室温もしくは、 $0^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で円滑に実施できる。

このようにして得られた本発明の金属錯体は、近赤外領域に強い吸収を示し、通常ブルーの色調を示す。

本発明の赤外線吸収フィルターの製造方法としては、透明基板に金属錯体を含む塗工液をコーティングする方法、金属錯体を配合したフィルムなどを透明基板として用いる方法などが挙げられる。

次に、透明基板に金属錯体を含む塗工液を塗布して赤外線吸収フィルターを製造する方法について説明する。

本発明の赤外線吸収フィルターを構成する透明基板としては、実質的に透明であって、吸収、散乱が大きい基板であれば、特に制限はなく用いることができる。その具体的な例としては、ガラス、ポリオレフィン系樹脂、非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、特に非晶質ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂が好ましい。

【0022】

これらの樹脂は、フェノール系、燐系などの酸化防止剤、ハロゲン系、燐酸系等の難燃剤、耐熱老化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤等の公知の添加剤を配合してもよい。

透明基板は、これらの樹脂を射出成形、Tダイ成形、カレンダー成形、圧縮成形等の方法や、有機溶剤に溶解させてキャストする方法などの成形方法により、フィルム状に成形して用いる。フィルム状に成形された樹脂は延伸されていても未延伸でもよい。また、異なる材料からなるフィルムが積層されていても良い

透明基材の厚みは、目的に応じて通常 $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ の範囲から選択される。

【0023】

更に、透明基材は、コロナ放電処理、火炎処理、プラズマ処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の従来公知の方法による表面処理や、アンカーコート剤やプライマー等のコーティングを施してもよい。

金属錯体を含む塗工液は、金属錯体をバインダー樹脂とともに溶剤中に溶解させることにより、調製することができる。このとき溶剤に溶解される金属錯体およびバインダー樹脂などの全固形分の濃度は、通常 $5\sim 50$ 重量%である。また、全固形分に対する金属錯体の濃度は、通常 $1\sim 80$ 重量%、好ましくは $2\sim 70$ 重量%である。

また、金属錯体を必要に応じて分散剤を用いて、粒径を通常 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ に微粒子化し、バインダー樹脂とともに、溶剤に分散させて調整することもできる。このとき溶剤に分散される金属錯体化合物、分散剤、バインダー樹脂等の固形分の濃度は、 $5\sim 50$ 重量%である。また、全固形分に対する金属錯体の濃度は、通常 $1\sim 80$ 重量%、好ましくは $5\sim 70$ 重量%である。用いられる分散剤としては、ポリビニルブチラル樹脂、フェノキシ樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、硬化ロジン、ロジンエステル、マレイン化ロジン、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。その使用量は、金属錯体に対して、通常 $0\sim 100$ 重量%、好ましくは $0\sim 70$ 重量%である。

【0024】

バインダー樹脂としては、ポリメチルメタクレート樹脂、ポリエチルアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。その使用量は、金属錯体に対して、 $10\sim 200$ 重量%、好ましくは $30\sim 100$ 重量%である。

溶剤としては、1, 2, 3-トリクロロプロパン、テトラクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、オクタノール等のアルコール類、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、エナント酸メチル、リノール酸メチル、ステアリン酸メチル等のエステル類シクロヘキサン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ニトロベンゼン、スクアラン等の芳香族炭化水素類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N, N', N'-テトラメチル尿素等のアミド類、テトラヒドロフラン（以下「THF」という）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類あるいはこれらの混合物を用いることができる。

【0025】

また、金属錯体を含む塗工液には、さらに他の近赤外線吸収剤を添加してもよい。他の近赤外線吸収剤としては、有機物質であるニトロソ化合物及びその金属錯塩、シアニン系化合物、スクワリリウム系化合物、チオールニッケル錯塩系化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、トリアリルメタン系化合物、インモニウム系化合物、ジインモニウム系化合物、ナフトキノ系化合物、アントラキノ系化合物、アミノ化合物、アミニウム塩系化合物、あるいは、無機物であるカーボンブラックや、酸化インジウムスズ、酸化アンチモンズ、周期律表4A、5Aまたは6A族に属する金属の酸化物、もしくは炭化物、またはホウ化物などが挙げられる。

【0026】

このように、本発明の金属錯体の他、必要であればさらに他の近赤外線吸収剤を併用しながら、波長領域800～1100nmの近赤外線透過率が15%以下となるように赤外線吸収フィルターを調製するのが好ましい。特に透明性と、赤外線吸収性能の面から、本発明の金属錯体とジインモニウム系化合物とを併用して用いることが好ましく、この場合には、相互作用による性能劣化の恐れがあるため、本発明の金属錯体とは別の層に含有させて用いた方が望ましい。

金属錯体を含む塗工液の透明基材へのコーティングは、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、

ブレードコート法、エアークイフコート法等の公知の塗工方法で行われる。

【0027】

金属錯体を含む層は、乾燥後の膜厚が、通常0.1～30 μ m、好ましくは0.5～10 μ mとなるように塗布される。

本発明の赤外線吸収フィルターは、さらに紫外線カット層を設けることにより、金属錯体との相乗効果によって、赤外線吸収フィルターの耐光性を著しく向上させることができる。紫外線カット層としては、400nm以下の波長の紫外線を効率よくカットできるものであり、350nmの波長の光を70%以上吸収できることが好ましい。紫外線カット層の種類については、特に制限されないが、好ましくは紫外線吸収剤を含有する樹脂フィルム（紫外線カットフィルム）が好ましい。

【0028】

紫外線カット層に用いられる紫外線吸収剤としては、300～400nmの間に極大吸収を有し、その領域の光を効率よくカットする化合物であれば、有機系、無機系のいずれも特に限定なく用いることができる。例えば有機系紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチル酸エステル系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、パラアミノ安息香酸系紫外線吸収剤、ケイ皮酸系紫外線吸収剤、アクリレート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤等が挙げられ、無機系紫外線吸収剤としては酸化チタン系紫外線吸収剤、酸化亜鉛系紫外線吸収剤、微粒子酸化鉄系紫外線吸収剤等が挙げられるが、無機系紫外線吸収剤の場合は紫外線カット層中で微粒子状態で存在しているため、赤外線吸収フィルターの効率を損なう恐れがあることから、有機系紫外線吸収剤が好ましい。

【0029】

このような紫外線吸収剤としては、例えば、チバガイギー（株）のチヌビンP、チヌビン120、213、234、320、326、327、328、329、384、400、571、住友化学（株）のシミソープ250、300、577、共同薬品（株）バイオソープ582、550、591、城北化学（株）のJF-86、79、78、80、旭電化（株）のアデカスタブLA-32、LA-

36, LA-34、シプロ化成(株)のシーソルブ100、101、101S、102、103、501、201、202、612NH、大塚化学(株)のRUVA93、30M、30S、BASF(株)のユービナール3039等が挙げられる。

これらの紫外線吸収剤は、単独で用いても良いが、数種類組み合わせても良い。

【0030】

また、紫外線を吸収して可視領域に波長変換するチバガイギー(株)のユービテックスOB、OB-P等の蛍光増白剤も利用できる。

紫外線吸収剤を含有する樹脂フィルム(紫外線カットフィルム)は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクレート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリカーボネート樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂等の樹脂をベースに上記の紫外線吸収剤を添加して作製できる。紫外線カットフィルムの作製方法は、溶融/押し出し、溶融/押し出し/延伸法、キャスト法、カレンダー法、コーティング法等、一般的な方法が利用できる。紫外線カットフィルムの厚みは、 $2\mu\text{m}$ ~1mm程度である。紫外線吸収剤の添加量は、樹脂の厚み、目的の吸収強度等によって異なるが、通常、フィルムの10ppm~30%である。

また、紫外線カットフィルムは、市販のUVカットフィルターを使用することもでき、例えば、富士フィルム(株)のSC-38、SC-39、三菱レーヨン(株)のアクリpren等が挙げられる。上記のUVカットフィルター、SC-39、アクリprenは、ともに350nmの波長を99%以上吸収する紫外線カットフィルムである。

【0031】

本発明の赤外線吸収フィルターは、必要に応じて、電磁波カット層、表面への蛍光灯などの外光の写り込みを防止する反射防止層、ぎらつき防止層(ノングレア層)、紫外線カット層等を設け、PDP用フィルターとして使用することがで

きる。

PDP フィルターについては、特にその構成、製造等限定されるものではないが、例えば、本発明の赤外線吸収フィルターを粘着層を介して透明樹脂基板に貼り合わせ、その両面に反射防止層、あるいはノングレア層を設けた構成であり、さらに赤外線吸収フィルターのPDP側には紫外線カット層を有していたり、またPDP フィルターの任意の層の間に電磁波カット層を設けていてもよい。PDP フィルターの層構成はこれに限定されるものではなく、必要に応じていずれかの層を省略したり、さらに別の層を加えたりして、PDP フィルターとしての性能が十分発揮できる範囲で適宜層構成を変えてもよい。

【0032】

また、赤外線吸収フィルターにおいて、本発明の金属錯体と、他の近赤外吸収剤を併用して用いる場合、本発明の同一の層に用いてもよいが、それらの相互作用による耐光性などの性能劣化の恐れがある場合には、別々の層に分けて複数の層として積層されていてもよい。

電磁波カット層とは、PDP より放出される電磁波を遮蔽するために設けられる層であり、400～700 nmの可視光線領域を70%以上透過し、表面固有抵抗値が50Ω/□以下であるのが好ましい。電磁波カット層を設けるには金属酸化物等の蒸着あるいはスパッタリング方法等が利用できる。通常は酸化インジウムスズ（ITO）が一般的であるが、誘導体層と金属層を基材上に交互にスパッタリング等で積層させることで1000 nm以上の光をカットすることもできる。誘電体層としては酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化アンチモンスズ、アルミニウム酸化亜鉛等の透明な金属酸化物等であり、金属層としては銀あるいは銀パラジウム合金が一般的であり、通常、誘電体層より3層、5層、7層あるいは11層程度積層する。基材としては、本発明の赤外線吸収フィルターをそのまま利用しても良いし、樹脂フィルムあるいはガラス上に蒸着あるいはスパッタリングして電磁波カット層を設けた後に、本発明の赤外線吸収フィルターと貼り合わせても良い。

【0033】

反射防止層は、表面の反射を抑えてフィルターの透過率を向上させるために、

金属酸化物、フッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物、窒化物、硫化物等の無機物を、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト法等で単層あるいは多層に積層させる方法、アクリル樹脂、フッ素樹脂などの屈折率の異なる樹脂を単層あるいは多層に積層させる方法等がある。また、反射防止処理を施したフィルムを該フィルター上に貼り付けることもできる。

また、ノングレア層も設けることもできる。ノングレア層は、フィルターの視野角を広げる目的で、透過光を散乱させるために、シリカ、メラミン、アクリル等の微粉体をインキ化して、表面にコーティングする方法などを用いることができる。インキの硬化は、熱硬化あるいは光硬化を用いることができる。また、ノングレア処理したフィルムを該フィルター上に貼り付けることもできる。更に必要であれば、ハードコート層を設けることもできる。

更に、この赤外線吸収フィルターは単独に用いられることは勿論、さらに透明のガラスや他の透明樹脂板等と貼り合わせて積層体として用いることができる。

本発明により得られる赤外線吸収フィルターは、特にPDP用フィルターとして好適に用いられる他、ディスプレイ用フィルター、熱線遮断フィルム、サングラス、保護眼鏡、リモコン受光器など幅広い用途に使用することができる。

【0034】

【実施例】

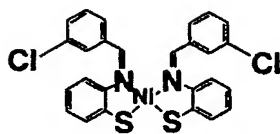
以下に、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれにより何ら制限されるものではない。

実施例 1

メタノール約100mlにm-クロロベンズアルデヒド 22.7ml (0.2mol)を溶かし、その溶液にo-アミノベンゼンチオール21.5ml (0.20mol)を室温で、攪拌しながら加え、0.5時間、リフラックスさせた。その溶液にさらにメタノール200ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 19.8g (0.08mol)を加えると、茶色の固体が析出した。さらに1時間リフラックス後、減圧ろ過、メタノール懸洗数回後、ろ過物を60℃で真空乾燥し、下式に示す茶色錯体42.7g (0.077mol:収率96.3%)を得た。

【0035】

【化 10】

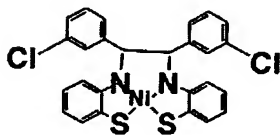


【0036】

上記錯体 5.0 g にテトラヒドロフラン（以下、THFともいう）500 ml を加え、反応液が、濃紺色に変化するまで、リフラックスさせた（1時間）。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物を結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、THF／メタノール混合溶液で洗浄後、60℃で、真空乾燥させ、下記錯体色素 4.85 g（収率 97.0%）を得た。

【0037】

【化 11】



【0038】

【表 1】

構造解析

(1) $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)

7.73(d, 2H)、7.38(s, 2H)、7.02-7.30(m, 12H)、6.27(s, 2H).

(2) IR (KBr: ν , cm^{-1})

3047、1569、1516、1421、1311、1144、1050、792、794、653、601.

(3) 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{NiS}_2$)

実測値: C, 55.97; H, 3.10; N, 5.01; Cl, 12.10

計算値: C, 56.56; H, 3.29; N, 5.07; Cl, 12.84

(4) マススペクトル: m/z . 552

(マスパターンが $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{NiS}_2$ でシュミレーションしたものと一致した。)

【0039】

この錯体は、THF中で、近赤外領域である830nmに $\epsilon = 34000$ の強い吸収を示した。

更に、耐光性を評価するため、得られた錯体色素の5重量%THF溶液0.06gに、ポリメチルメタクリレート樹脂(商品名;ダイヤナールBR-80:三菱レイヨン株式会社製品)のTHF/トルエン(=1/1)溶液(樹脂濃度20重量%)を1.5g添加し、超音波洗浄機にて、完全に溶解させた後、この塗工液を、バーコータ#24でOHPフィルムに塗工し、乾燥することにより、近赤外吸収フィルムを得た。塗布膜厚は、約6 μm であった。

このフィルムの近赤外吸収を、日立分光光度計U-3500で測定したところ、 λ_{max} は、835nmであった。

このフィルムに、富士写真フィルム(株)製UVカットフィルター(SC-39)を装着し、キセノンロングライフフェードメーター(FAL-25AX-HCB-EC)(スガ試験機社製品)により、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率(照射前の強度÷照射後の強 $\times 100$)は、94.8%であり、耐光性が高いことを確認した。

UVカットフィルターを装着しないで上記キセノンロングライフフェードメー

ターにより、それぞれ80時間、400時間照射したときの835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、それぞれ97.0%、31.8%であった。

【0040】

実施例2

UVカットフィルターとして、SC39のかわりに三菱レーヨン（株）製UVカットフィルター（アクリプレン）を使用した以外は、実施例1と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、94.2%であり、耐光性が高いことを確認した。

【0041】

実施例3

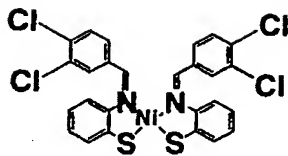
UVカットフィルターとして、SC39のかわりにSC3とアクリプレンを重ねて使用したところ、使用した以外は、実施例1と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、94.5%であり、耐光性が高いことを確認した。

【0042】

実施例4

エタノール約10mlに3,4-ジクロロベンズアルデヒド 3.50g (0.02mol)を溶かし、その溶液にo-アミノベンゼンチオール2.1ml (0.02mol)を室温で、攪拌しながら加え、0.5時間、リフラックスさせた。その溶液にさらにエタノール20ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.10g (0.0085mol)を加えると、赤茶色の固体が析出した。さらに1時間リフラックス後、減圧ろ過し、エタノール懸洗数回後、ろ過物を60℃で真空乾燥し、下式に示す茶色の錯体4.25g (0.0068mol:収率80.5%)を得た。
【0043】

【化 12】

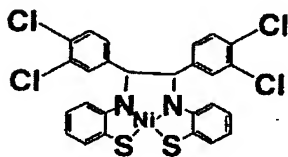


【0044】

上記茶色錯体 1.0 g に THF 100 ml を加え、反応液が、青色に変化するまで、リフラックスさせた。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物を結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、60℃で、真空乾燥させ、下記生成物 0.89 g (収率 89.0%) を得た。

【0045】

【化 13】



【0046】

【表 2】

構造解析

(1) $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)

7.75(d, 2H)、7.46(s, 2H)、7.00-7.30(m, 10H)、6.22(s, 2H)

(2) IR(KBr: ν , cm^{-1})

3046、2882、1571、1518、1465、1425、1314、1244、1143、1049、931、819、752、714、645、597

(3) 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{NiS}_2$)

実測値: C, 50.75 ; H, 2.47 ; N, 4.41 ; Cl, 22.52

計算値: C, 50.29 ; H, 2.60 ; N, 4.51 ; Cl, 22.83

(4) マススペクトル: m/z . 620(マスパターンが $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NiS}_2$ でシュミレーションしたものと一致した。)

【0047】

この錯体は THF 中で、近赤外領域である 830 nm に $\epsilon = 33000$ の強い吸収を示した。

更に、耐光性を評価するため、得られた錯体色素の 5 重量% THF 溶液 0.06 g に、ポリメチルメタクリレート樹脂（商品名；ダイヤナール BR-80；三菱レイヨン株式会社製品）の THF/トルエン（=1/1）溶液（樹脂濃度 20 重量%）を 1.5 g 添加し、超音波洗浄機にて、完全に溶解させた後、この塗工液を、バーコータ #24 で OHP フィルムに塗工し、乾燥することにより、近赤外吸収フィルムを得た。塗布膜厚は、約 6 μm であった。

このフィルムの近赤外吸収を、日立分光光度計 U-3500 で測定したところ、 λ_{max} は、835 nm であった。

更にこのフィルムに、富士写真フィル製 UV カットフィルター (SC-39) をかぶせ、キセノンロングライフフェードメーター (FAL-25AX-HCB-EC)（スガ試験機社製品）により、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、89.8% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0048】

実施例 5

UVカットフィルターとして、SC39のかわりにアクリレンを使用した以外は、実施例4と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、90.4%であり、耐光性が高いことを確認した。

【0049】

実施例 6

UVカットフィルターとして、SC39のかわりにSC3とアクリレンを重ねて使用したところ、使用した以外は、実施例4と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、95.0%であり、耐光性が高いことを確認した。

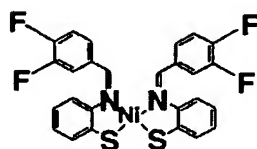
【0050】

実施例 7

エタノール約10mlに3,4-ジフルオロベンズアルデヒド 2.17ml (0.02mol)を溶かし、その溶液にo-アミノベンゼンチオール2.1ml (0.02mol)を室温で、攪拌しながら加え、0.5時間リフラックスさせた。その溶液にさらにエタノール20ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.10g (0.0085mol)を加えると、赤茶色の固体が析出した。さらに1時間リフラックス後、減圧ろ過、エタノール懸洗数回後、ろ過物を60℃で真空乾燥し、下式に示す茶色の錯体4.25g (0.0072mol:収率85.2%)を得た。

【0051】

【化14】

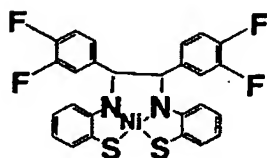


【0052】

上記茶色錯体 1.0 g に THF 100 ml を加え、反応液が、青色に変化するまで、リフラックスさせた。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物が結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、60℃で、真空乾燥させ、下記生成物 0.85 g (収率 85.0%) を得た。

【0053】

【化 15】



【0054】

【表 3】

構造解析

(1) $^1\text{H-NMR}$ (δ , ppm)

7.75(d, 2H)、7.16-7.40(m, 4H)、7.00-7.16(m, 8H)、6.24(s, 2H).

(2) $^{19}\text{F-NMR}$ (δ , ppm)

-136.5、-138.5.

(3) IR(KBr: ν , cm^{-1})

3046、1606、1514、1423、1314、1278、1147、1048、754、617.

(4) 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_2\text{NiS}_2$)

実測値: C, 56.54 ; H, 2.59 ; N, 5.04 ; F, 13.73

計算値: C, 56.25 ; H, 2.90 ; N, 5.05 ; F, 13.69

(5) マススペクトル: m/z . 554

(マスパターンが $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{C}_{12}\text{N}_2\text{NiS}_2$ でシミュレーションしたものと一致した。)

【0055】

この錯体は THF 中で、近赤外領域である 830 nm に $\epsilon = 31000$ の強い吸収を示した。

更に、耐光性を評価するため、得られた錯体色素の5重量% THF 溶液 0.06 g に、ポリメチルメタクリレート樹脂（商品名；ダイヤナール BR-80；三菱レイヨン株式会社製品）の THF/トルエン（=1/1）溶液（樹脂濃度 20 重量%）を 1.5 g 添加し、超音波洗浄機にて、完全に溶解させた後、この塗工液を、バーコータ #24 で OHP フィルムに塗工し、乾燥することにより、近赤外吸収フィルムを得た。塗布膜厚は、約 6 μ m であった。

このフィルムの近赤外吸収を、日立分光光度計 U-3500 で測定したところ、 λ_{max} は、835 nm であった。

更にこのフィルムに、富士写真フィル製 UV カットフィルター (SC-39) をかぶせ、キセノンロングライフフェードメーター (FAL-25AX-HCB-EC)（スガ試験機社製品）により、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、93.1% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0056】

実施例 8

UV カットフィルターとして、SC39 のかわりにアクリブレンを使用した以外は、実施例 7 と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、91.5% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0057】

実施例 9

UV カットフィルターとして、SC39 のかわりに SC3 とアクリブレンを重ねて使用したところ、使用した以外は、実施例 7 と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、95.4% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0058】

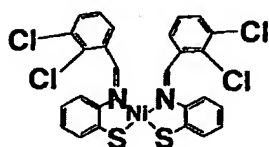
実施例 10

エタノール約 10 ml に 2,3-ジクロロベンズアルデヒド 3.50 g (0.02

mol) を溶かし、その溶液に *o*-アミノベンゼンチオール 2.1 ml (0.02 mol) を室温で、攪拌しながら加え、0.5 時間、リフラックスさせた。その溶液にさらにエタノール 20 ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.10 g (0.0085 mol) を加えると、茶色の固体が析出した。さらに 1 時間リフラックス後、減圧ろ過、エタノール懸洗数回後、ろ過物を 60℃ で真空乾燥し、下式に示す茶色の茶色の錯体 4.38 g (0.0071 mol : 収率 83.0%) を得た。

【0059】

【化 16】

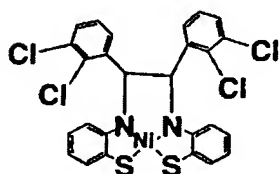


【0060】

上記茶色錯体 1.0 g に THF 100 ml を加え、反応液が、青色に変化するまで、リフラックスさせた。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物が結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、60℃ で、真空乾燥させ、下記生成物 0.65 g (収率 65.0%) を得た。

【0061】

【化 17】



【0062】

【表 4】

構造解析

(1) $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, in CDCl_3 : δ , ppm)

7.72(d, 2H)、7.38(d, 2H)、7.05-7.30(m, 6H)、7.04(d, 2H)、6.89(dd, 2H)、6.74(s, 2H).

(2) IR(KBr: ν , cm^{-1})

3071、3047、1566、1520、1417、1315、1243、1159、1143、1072、1046、792

744、713、654、621、572.

(3) 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{NiS}_2$)

実測値: C, 50.78; H, 2.22; N, 4.49; Cl, 21.93

計算値: C, 50.29; H, 2.60; N, 4.51; Cl, 21.83

(4) マススペクトル: m/z . 620

(マスパターンが $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{Cl}_{12}\text{N}_2\text{NiS}_2$ でシュミレーションしたものと一致した。)

【0063】

この錯体は THF 中で、近赤外領域である 830 nm に $\epsilon = 32500$ の強い吸収を示した。

更に、耐光性を評価するため、得られた錯体色素の 5 重量% THF 溶液 0.06 g に、ポリメチルメタクリレート樹脂 (商品名; ダイナール BR-80: 三菱レイヨン株式会社製品) の THF/トルエン (= 1/1) 溶液 (樹脂濃度 20 重量%) を 1.5 g 添加し、超音波洗浄機にて、完全に溶解させた後、この塗工液を、パーコータ #24 で OHP フィルムに塗工し、乾燥することにより、近赤外吸収フィルムを得た。塗布膜厚は、約 6 μm であった。

このフィルムの近赤外吸収を、日立分光光度計 U-3500 で測定したところ、 λ_{max} は、835 nm であった。

【0064】

更にこのフィルムに、富士写真フィル製 UV カットフィルター (SC-39) をかぶせ、キセノンロングライフフェードメーター (FAL-25AX-HCB-EC

）（スガ試験機社製品）により、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、90.3%であり、耐光性が高いことを確認した。

【0065】

実施例 1 1

UVカットフィルターとして、SC39のかわりにアクリレンを使用した以外は、実施例10と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、90.0%であり、耐光性が高いことを確認した。

【0066】

実施例 1 2

UVカットフィルターとして、SC39のかわりにSC3とアクリレンを重ねて使用したところ、使用した以外は、実施例10と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400時間照射し、835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は92.0%であり、耐光性が高いことを確認した。

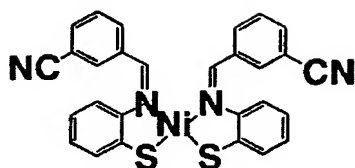
【0067】

実施例 1 3

エタノール約10mlに3-シアノベンズアルデヒド 0.66g (0.005mol)を溶かし、その溶液にo-アミノベンゼンチオール0.53ml (0.005mol)を室温で、攪拌しながら加え、0.5時間リフラックスさせた。その溶液にさらにエタノール20ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.52g (0.0021mol)を加えると、茶色の固体が析出した。さらに1時間リフラックス後、減圧ろ過、エタノール懸洗数回後、ろ過物を60℃で真空乾燥し、下式に示す茶褐色錯体1.03g (0.0019mol:収率92.1%)を得た。

【0068】

【化 18】

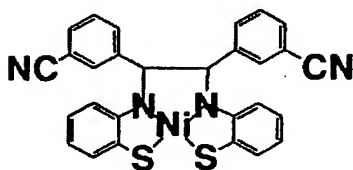


【0069】

上記錯体 1.0 g に THF 100 ml を加え、反応液が、濃紺色に変化するまで、リフラックスさせた。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物が結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、60℃で、真空乾燥させ、下記生成物 0.95 g (収率 95.0%) を得た。マススペクトルを測定したところ、 m/z . 532 であり、下記構造に矛盾しなかった。

【0070】

【化 19】



【0071】

この錯体は THF 中で、近赤外領域である 840 nm に $\epsilon = 35000$ の強い吸収を示した。

更に、耐光性を評価するため、得られた錯体色素の 5 重量% THF 溶液 0.06 g に、ポリメチルメタクリレート樹脂 (商品名; ダイナール BR-80: 三菱レイヨン株式会社製品) の THF/トルエン (= 1/1) 溶液 (樹脂濃度 20 重量%) を 1.5 g 添加し、超音波洗浄機にて、完全に溶解させた後、この塗工液を、バーコータ #24 で OHP フィルムに塗工し、乾燥することにより、近赤外吸収フィルムを得た。塗布膜厚は、約 6 μ m であった。

このフィルムの近赤外吸収を、日立分光光度計 U-3500 で測定したところ、 λ_{max} は、845 nm であった。

このフィルムをキセノンロングライフフェードメーター (FAL-25AX-

HCB-EC) (スガ試験機社製品) により、80時間照射したときの835nmにおける照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、80.0%であった。

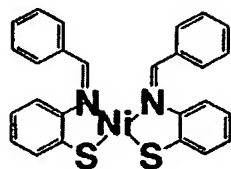
【0072】

実施例 14

エタノール約10mlにベンズアルデヒド 0.53g (0.005mol) を溶かし、その溶液にo-アミノベンゼンチオール0.53ml (0.005mol) を室温で、攪拌しながら加え、0.5時間リフラックスさせた。その溶液にさらにエタノール20ml、 $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.52g (0.0021mol) を加えると、茶色の固体が析出した。さらに1時間リフラックス後、減圧ろ過、エタノール懸洗数回後、ろ過物を60℃で真空乾燥し、下式に示す茶褐色錯体1.03g (0.0018mol:収率85.7%)を得た。

【0073】

【化20】



【0074】

上記錯体1.0gにTHF100mlを加え、反応液が、濃紺色に変化するまで、リフラックスさせた。その後、減圧ろ過により、ろ過物を除去後、ろ液を濃縮することにより、生成物を結晶化させた。その後、結晶を減圧ろ過、60℃で、真空乾燥させ、下記生成物0.79g (収率79.0%)を得た。マスペクトルを測定したところ、 m/z . 482であり、下記構造に矛盾しなかった。

【0075】

外は、実施例 14 と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、94.2% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0079】

実施例 16

UV カットフィルターとして、SC39 のかわりに SC3 とアクリブレンを重ねて使用したところ、使用した以外は、実施例 14 と同様の操作を行ない、耐光性を調べたところ、400 時間照射し、835 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、93.2% であり、耐光性が高いことを確認した。

【0080】

実施例 17

実施例 1 で得られた金属錯体色素の 0.5 重量% メチルエチルケトン溶液、0.8 重量部に、ポリメチルメタクリレート樹脂（三菱レイヨン株式会社製品ダイヤナール BR-80）のメチルエチルケトン/トルエン（=1/1）溶液（20 重量% 溶液）1 重量部、トルエン 0.2 重量部を添加した塗工液を、50 μ m の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚み 2 μ m になるようコーティングした。上記フィルムに、表面固有抵抗 5 Ω/\square の銀・インジウム酸化錫（ITO）の多層蒸着フィルムを貼り合わせた。

更に、厚み 4 mm のポリカーボネート板と貼り合わせた後、両面にフッ素系樹脂からなる反射防止剤を 100 nm の厚みにコーティングして、プラズマディスプレイパネル用フィルターを得た。

【0081】

得られたプラズマディスプレイパネル用フィルターは、800~880 nm の光線透過率が 20% 以下で、更に可視光線透過率が 65% 以上であった。特に 400~500 nm の透過率が 75% 以上と高く、黄色味が少ないため、ディスプレイ前面に設置した場合に、画質を悪化させず、フィルターとして良好であった。

【0082】

比較例 1

エタノール約 20 ml に KOH 0.004 mol を溶かし、その溶液に α -アミノベンゼンチオール 0.50 g (0.004 mol) のエタノール溶液 10 ml を攪拌しながら加え、リガンド溶液とした。

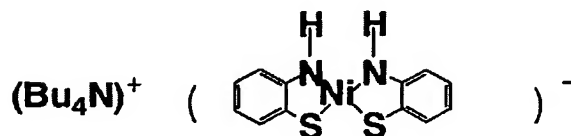
一方、エタノール 10 ml にニッケル (II) クロリド・6水和物 0.48 g (0.002 mol) を溶解させ、上記リガンド溶液に攪拌しながら、滴下したところ溶液は、濃紺～濃緑に変化した。

この状態で、約 1 時間攪拌した後、エタノール 10 ml にテトラブチルアンモニウムブロミド 0.002 mol を溶解した溶液を加え、さらに 1 時間攪拌した。

生成した沈殿を濾別し、エタノールで洗浄し、乾燥すると収量 0.61 g (収率 56%) で下式で示されるテトラブチルアンモニウムビス (アミノベンゼンチオール) ニッケレートが得られた。

【0083】

【化 22】



【0084】

この錯体は、メタノール溶液中で、807 nm に $\varepsilon = 24000$ の吸収を示した。

得られた色素を実施例 1 と同様の方法でフィルム化したところ、 λ_{max} は、824 nm であった。

更にキセノンロングライフフェードメーター (FAL-25AX-HCB-EC) (スガ試験機社製品) により、それぞれ 80 時間、200 時間照射し、824 nm における照射前後の吸収強度を測定したところ、色素残存率は、それぞれ 69.8%、50.8% であった。

【0085】

比較例 2

近赤外線吸収色素として知られているフタロシアニン色素（日本触媒社製 I R-3）の 1 重量%MEK/トルエン（=1/1）溶液 0.8 重量部に、ポリメチルメタクリレート樹脂（三菱レイヨン株式会社製品ダイヤナールBR-80）のMEK/トルエン（=1/1）溶液（20 重量%溶液） 1 重量部、MEK 0.1 重量部、トルエン 0.1 重量部を添加した塗工液を、50 μ m の厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚み 2 μ m になるようコーティングした。

【0086】

実施例 2 と同様に、上記フィルムに銀・ITO 多層蒸着フィルムを貼り合わせ、更にポリカーボネート板と貼り合わせた後、両面に反射防止剤をコーティングし、プラズマディスプレイパネル用フィルターを得た。

得られたプラズマディスプレイパネル用フィルターは、800~880 nm の光線透過率が 20% 以下であったが、可視光線透過率は 45% 以上、400~500 nm の透過率は 58% 以下であり、ディスプレイ前面に設置した場合に、画面が暗くなり、フィルターとしては好ましくなかった。

実施例 1~16、および比較例 1 の耐光性評価結果を下記の表-1 に示す。

【0087】

【表 5】

表 - 1

| 実施例No | 色素残存率%(UV フィルター なし) | | 色素残存率%(UV フィルター 装着) |
|-------|---------------------|----------|--------------------------|
| | 8 0 時間 | 4 0 0 時間 | 4 0 0 時間(括弧内はUVフィルター 名) |
| 実施例 1 | 97. 0 | 31. 8 | 94. 8(SC-39) |
| 実施例 2 | | | 94. 2(アクリルソ) |
| 実施例 3 | | | 94. 5(アクリルソ+SC39) |
| 実施例 4 | | | 89. 8(SC-39) |
| 実施例 5 | | | 90. 4(アクリルソ) |
| 実施例 6 | | | 95. 0(アクリルソ+SC39) |
| 実施例 7 | | | 93. 1(SC-39) |
| 実施例 8 | | | 91. 5(アクリルソ) |
| 実施例 9 | | | 95. 4(アクリルソ+SC39) |
| 実施例10 | | | 90. 3(SC-39) |
| 実施例11 | | | 90. 0(アクリルソ) |
| 実施例12 | | | 92. 0(アクリルソ+SC39) |
| 実施例13 | 80. 0 | | |
| 実施例14 | 95. 0 | 24. 8 | 95. 8(SC-39) |
| 実施例15 | | | 94. 2(アクリルソ) |
| 実施例16 | | | 93. 2(アクリルソ+SC39) |
| 比較例 1 | 69. 8 | | |

【0 0 8 8】

【発明の効果】

本発明によれば、赤外線吸収フィルターにおいて近赤外領域に強い吸収を示す金属錯体色素を含有する赤外線吸収層を設けたことにより、近赤外線吸収性能、熱線吸収能、可視光線透過性能および耐光性に優れた赤外線吸収フィルターを得ることができる。さらに紫外線カット層を設けることで、飛躍的に耐光性が向上し

、長時間でも光劣化の少ない実用的に極めて優れた近赤外線吸収フィルターが実現できる。

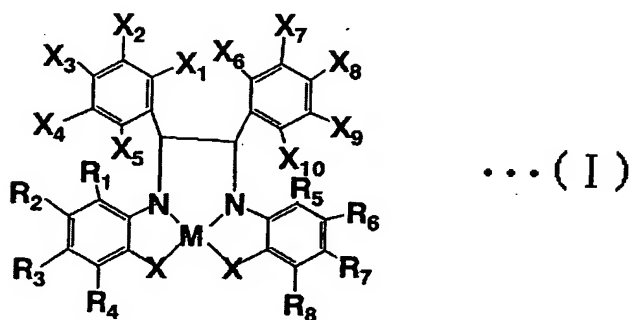
【書類名】 要約書

【要約】 赤外線吸収フィルター

【課題】 近赤外線吸収性能、熱線吸収能、可視光線透過性能および耐光性に優れたプラズマイデisplay用フィルター等として好適な赤外線吸収フィルターを得る。

【解決手段】 下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、XはSまたはSeを表し、Mは金属元素を表す。R₁ ~ R₈ はそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アミノ基、置換アミノ基またはシアノ基を表わし、X₁ ~ X₁₀はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基または置換基を有していてもよいアラルキル基を表す。) で表される金属錯体を含む赤外線吸収フィルター。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日 1994年10月20日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名 三菱化学株式会社